

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА

XII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 3-АЦЕТИЛ-9-АЛКИЛКАРБАЗОЛОВ

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научным семинаром секции органической химии)

3-ацетил-9-алкилкарбазолы представляют интерес для синтеза 3-винил-9-алкилкарбазолов, от полимеров которых можно ожидать таких же хороших электрофизических свойств, как и от полимера 9-винилкарбазола, используемого в электротехнике [1]. В литературе описаны только два моноацетильных производных 9-алкилкарбазолов: 3-ацетил-9-метилкарбазол, полученный с небольшим выходом при ацетилировании 9-метилкарбазола ацетилхлоридом в сероуглероде в присутствии безводного хлористого алюминия в течение 18 часов при обычной температуре [2], и 3-ацетил-9-этилкарбазол, который был получен при ацетилировании 9-этилкарбазола ацетилхлоридом в сероуглероде также с незначительным выходом [2], а в сухом бензоле — с выходом 53% от теоретического за 5 часов [3]. Получение обоих продуктов сопровождалось образованием побочных 3,6-диацетильных производных 9-алкилкарбазолов. Описан также пикрат 3-ацетил-9-изоамилкарбазола [4].

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза 3-ацетил-9-алкилкарбазолов, при которой достигались бы высокие выходы последних и не наблюдалось бы образования значительных количеств побочных продуктов. С этой целью на примере синтеза 3-ацетил-9-этилкарбазола было проведено систематическое изучение влияния основных факторов на выход конечного продукта и скорость ацетилирования. В результате этих опытов (см. табл. 1) было установлено, что оптимальной температурой ацетилирования является температура 15°C, количество безводного хлористого алюминия должно составлять 1 моль, а количество ацетилхлорида — 1,25 моля на моль 9-этилкарбазола. С ацетилбромидом получают такие же результаты, как и с ацетилхлоридом. Как растворитель удобно использовать сухой криоскопический бензол, количество которого должно составлять 6 молей на моль 9-этилкарбазола. Попытки использовать другие растворители (толуол, ксилолы, четыреххлористый углерод) привели к ухудшению результатов. В этих условиях лучшие выходы 3-ацетил-9-этилкарбазола получались при ацетилировании в течение 4 часов.

Найденные оптимальные условия, при которых достигается устойчивый выход 3-ацетил-9-этилкарбазола (73% от теоретического), были

проверены в нескольких сериях опытов синтеза других 3-ацетил-9-алкилкарбазолов. Результаты этих опытов в основном подтвердили правильность выбора указанных оптимальных условий. Лишь в отношении температуры ацетилирования было установлено, что почти одинаковые

Таблица 1

Результаты некоторых опытов синтеза 3-ацетил-9-этилкарбазола

№ п. п.	Колич. AlCl ₃	Колич. ацетилхло- рида	Колич. бензола	Темпера- тура, °C	Продол- житель- ность реакции, в часах	Выход 3-ацетил- 9-этилкар- базола в % от теорети- ческого
	в молях	на моль 9-этилкарбазола				
1	1,0	1,25	6	5	4	67,5
2	1,0	1,25	6	10	4	68,0
3	1,0	1,25	6	15	4	73,7
4	1,0	1,25	6	20	4	68,1
5	1,0	1,25	6	30	4	63,7
6	0,75	1,25	6	15	4	61,0
7	1,0	1,25	6	15	4	73,0
8	1,1	1,25	6	15	4	60,2
9	1,5	1,25	6	15	4	23,3
10	1,0	1,0	6	15	4	68,0
11	1,0	1,25	6	15	4	73,4
12	1,0	1,5	6	15	4	63,0
13	1,0	2,0	6	15	4	55,3
14	1,0	1,25	4,5	15	4	67,5
15	1,0	1,25	6	15	4	73,5
16	1,0	1,25	8	15	4	40,4
17	1,0	1,25	10	15	4	38,5
18	1,0	1,25	6	15	3	57,0
19	1,0	1,25	6	15	4	72,8
20	1,0	1,25	6	15	5	67,5
21	1,0	1,25	6	15	6	65,0
22	1,0	1,25	6	15	10	50,0

результаты получаются как при 15°C, так и при 10°C. Основные данные о полученных нами 3-ацетил-9-алкилкарбазолах приведены в табл. 2.

Существенное влияние на результаты ацетилирования оказывает порядок загрузки реагентов. Нами была изменена методика, применявшаяся ранее [3]. В наших опытах весь хлористый алюминий загружался сразу в бензольный раствор 9-алкилкарбазола, а затем при перемешивании постепенно вводился ацетилхлорид. Только при использовании такой методики в оптимальных условиях можно получить высокие выходы 3-ацетил-9-алкилкарбазолов, достигающие 50—73% от теоретического. Разработанная методика имеет преимущества и в том, что результаты опытов хорошо воспроизводятся, а побочные продукты ацетилирования (3,6-диацетил-9-алкилкарбазолы), неизбежно получавшиеся по методике Быу-Хой и др. [2, 3, 4], здесь не образуются. Не

вступившие в реакцию 9-алкилкарбазолы могут быть отделены отгонкой и использованы в повторных синтезах.

Таблица 2

№ п. п.	Вещества	Выход, % от теоретичес- кого	Температура плавления, °С		Температу- ра плавления пикра- тов, °С
			найденная	по литера- турным данным	
1	3-ацетил-9-метилкарбазол	56	101—102	100 [2]	106—107
2	3-ацетил-9-этилкарбазол	73	114—115	115 [3]	136
3	8-ацетил-9-н-пропилкарба- зол	53	68—68,5	—	100—101
4	3-ацетил-9-изопропилкар- базол	50	81—81,5	—	116—117
5	3-ацетил-9-н-бутилкарба- зол	61	57—58	—	97—98
6	3-ацетил-9-изоамилкарба- зол	66	69—70	—	97—98 (99 [4])

Экспериментальная часть

Исходные 9-алкилкарбазолы были приготовлены по методике, разработанной нами ранее для 9-метил- и 9-этилкарбазолов [5, 6]. Характеристика использованных нами 9-алкилкарбазолов приведена в табл. 3.

Таблица 3

9-этилкарбазолы

№ п. п.	Вещество	Температура плавления, °С		Температура плавления пикрата, °С
		полученная	по литератур- ным данным	
1	9-метилкарбазол	88—89	89 [7]	145,5—146,5
2	9-этилкарбазол	70—71	71 [8]	100—101
3	9-н-пропилкарбазол	50—52	50 [9]	103,5—104,5
4	9-изопропилкарбазол	121,5—122,5	120 [9]	148,5—149,5
5	9-н-бутилкарбазол	58,5—59,5	58 [9,4]	88,5—89,5
6	9-изоамилкарбазол	44—45	43 [10] 44 [4]	83,5—84,5

Ацетилхлорид и безводный хлористый алюминий имели квалификацию «чистый»; бензол (криоскопический) подвергался дополнительной осушке.

3-ацетил-9-метилкарбазол. Навеска 9-метилкарбазола 181,2 г (1 моль) растворялась в 525 мл бензола и к раствору добавлялся небольшими порциями при тщательном перемешивании безводный $AlCl_3$ в количестве 133 г (1 моль). К охлажденной до 10°C реакционной смеси постепенно при перемешивании добавлялось 89,1 мл (1,25 моля) ацетилхлорида. При температуре 15°C смесь выдерживалась 4 часа при помешивании. По окончании реакции к реакционной массе добав-

лялся лед. Выпавший осадок 3-ацетил-9-метилкарбазола отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции, высушивался, перегонялся в вакууме и перекристаллизовывался из метилового спирта.

При 214—215°C (1—2 мм рт. ст.) и последующей перекристаллизации из метанола получено 107 г 9-метил-3-ацетилкарбазола с температурой плавления 101—102°C. Из бензольного слоя выделено еще 18 г 3-ацетил-9-метилкарбазола. Общий выход 3-ацетил-9-метилкарбазола составляет 56,04% от теоретического.

Анализы: найдено %: N 5,9; 5,94, $C_{15}H_{13}ON$. Вычислено %: N 6,28.

3-ацетил-9-метилкарбазол образует пикрат-оранжевые иглы с температурой плавления 106—107°C.

Все другие 3-ацетил-9-алкилкарбазолы были получены по вышеописанному методу.

3-ацетил-9-этилкарбазол. Из 195,2 г (1 моль) 9-этилкарбазола, 133 г хлористого алюминия (1 моль) и 89,1 мл ацетилхлорида (1,25 моля) в 525 мл бензола получено 174,8 г (73,7% от теоретического) 3-ацетил-9-этилкарбазола с температурой плавления 114—115°C и температурой кипения 240—245°C (при 10—12 мм рт. ст.). Анализы: найдено %: N 5,85; 5,80, $C_{16}H_{15}ON$. Вычислено %: N 5,91.

3-ацетил-9-этилкарбазол образует пикрат-оранжевые иглы с температурой плавления 136°C.

3-ацетил-9-н-пропилкарбазол. В реакцию было взято 209,2 г (1 моль) 9-н-пропилкарбазола, 89,1 мл ацетилхлорида (1,25 моля) 133 г хлористого алюминия и 525 мл бензола. По окончании ацетилирования при разложении комплекса весь продукт реакции находился в растворе бензола. Бензольный слой отделялся от водного, промывался водой до нейтральной реакции, сушился хлористым кальцием и после отгонки бензола остаток разгонялся в вакууме. При температуре до 215°C (3—4 мм рт. ст.) отогнано 18 г 9-н-пропилкарбазола с температурой плавления 48—49°C. При 217—220°C (3—4 мм рт. ст.) отогнан 3-ацетил-9-н-пропилкарбазол, который после перекристаллизации из метанола получен в количестве 133,1 г (53% от теоретического).

3-ацетил-9-н-пропилкарбазол выделяется в виде бесцветных игл с температурой плавления 68—68,5°C. Образует пикрат-оранжевые иглы с температурой плавления 100—101°C. Анализы: найдено %: M 5,32; 5,33, $C_{17}H_{17}ON$. Вычислено %: N 5,57. Выделение продуктов реакции в последующих опытах проводилось так же, как описано для 3-ацетил-9-н-пропилкарбазола.

3-ацетил-9-н-изопропилкарбазол. В реакцию взято 104,6 г 9-изопропилкарбазола, 44,5 мл ацетилхлорида и 66,5 безводного хлористого алюминия в 260 мл бензола. Получено 62,8 г (50,0% от теоретического) 3-ацетил-9-изопропилкарбазола с температурой плавления 81,0—81,5°C и температурой кипения 205—207°C (при 2—3 мм рт. ст.) 3-ацетил-9-изопропилкарбазол бесцветное кристаллическое вещество, образует пикрат оранжевого цвета с температурой плавления 116—117°C. Анализы: найдено %: N 5,29; 5,41, $C_{17}H_{17}ON$. Вычислено %: N 5,57.

3-ацетил-9-н-бутилкарбазол. К раствору 223 г 9-н-бутилкарбазола в 400 мл бензола добавлялось 133,3 г хлористого алюминия и 89,1 мл ацетилхлорида. Получено 160 г (60,3% от теоретического) бесцветных кристаллических игл 3-ацетил-9-н-бутилкарбазола с температурой плавления 57—58°C и температурой кипения 210—213°C (при 1—2 мм рт. ст.) Образует пикрат-оранжевые иглы с температурой плавления 97—98°C.

Анализы: найдено %: N 5,34; 5,29, $C_{18}H_{19}ON$. Вычислено %: N 5,28.

3-ацетил-9-изоамилкарбазол. К раствору 237 г 9-изоамилкарбазола в 500 мл бензола добавлялось 133,3 г хлористого алюминия

и 89,1 мл ацетилхлорида. Получено 188,3 г бесцветных кристаллических игл 3-ацетил-9-изоамилкарбазола с температурой плавления 69—70°C (при 2—3 мм рт. ст.). Образует пикрат-оранжевые иглы с температурой плавления 97—98°C).

Анализы: найдено %: N 5,00; 5,06. $C_{19}H_{21}ON$. Вычислено %: N 5,19.

Выводы

1. Разработаны методики получения шести 3-ацетил-9-алкилкарбазолов, четыре из которых в литературе не описаны.

2. Изучено влияние различных факторов на реакции синтеза 3-ацетил-9-алкилкарбазолов и установлены оптимальные условия синтеза, при которых достигаются 50—73%-ные выходы 3-ацетил-9-алкилкарбазолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мономеры. Сб. 2, Издательство, 1953.
 2. N. Вuu—Hoi, R. Royer. Rec. trav. chim, **66**, 533, 1947.
 3. N. Вuu—Hoi, R. Royer. J. Org. Chem., **15**, 123, 1950.
 4. N. Вuu—Hoi, R. Royer. J. Org. Chem., **16**, 1198, 1951.
 5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия Томского политехнического института, **111**, 40, 1961.
 6. В. П. Лопатинский, Н. Е. Сироткина, Л. И. Масайлова. Известия Томского политехнического института, **112**, 1962.
 7. H. Gilman, S. Spatz. J. Org. Chem., **17**, 860, 1952.
 8. W. Reppel. Liebig's Ann. L. Chem., **601**, 128, 1956.
 9. B. Levy. Monatsh. f. Chem., **33**, 177, 1912.
 10. N. Вuu—Hoi, N. Hoan. J. Am. Ch. Soc., **73**, 98, 1951.
-